

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-086334

(43)Date of publication of application : 18.07.1977

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 51-003559

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1976

(72)Inventor : OOTA MITSUNORI
YAMAKAWA KOICHI
TOMONO MAKOTO

(54) DEVELOPING TONER FOR ELECTRONIC PHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide toner for development of electronic photography, by incorporating a specific amine addition epoxy resin, which is positively charged with uniformity and excellent in mechanical durability as well as fixing property, and can easily be prepared.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—86334

⑪Int. Cl.²
G 03 G 9/08

識別記号

⑫日本分類
103 K 112

庁内整理番号
7381—27

⑬公開 昭和52年(1977)7月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭電子写真現像用トナー

⑯特 願 昭51—3559
⑰出 願 昭51(1976)1月13日
⑱発 明 者 太田三徳
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内
同 山川剛一
八王子市石川町2970番地小西六

写真工業株式会社内
⑲発 明 者 友野信
八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内
⑳出 願 人 小西六写真工業株式会社
東京都中央区日本橋室町3丁目
1番地10
㉑代 理 人 桑原義美

明 細 書

1 発明の名称

電子写真現像用トナー

2 特許請求の範囲

エポキシ基を有する代^内合^内に脂肪族一級又は二級
アミンを反応せしめて得られる樹脂を含有する電
子写真現像用トナー。

3 発明の詳細な説明

本発明は電子写真の乾式現像用トナーに関する
ものである。

電子写真の静電荷像を現像する方式には、大別
して絶縁性有機液体中に各種の顔料及び／又は染
料を微細に分散せしめた現像剤を用いる液体現像
方式と、カスケード法・毛ブラシ法・磁気ブラシ
法・インプレッション法・パウダークラウド法な
どの天然又は合成樹脂にカーボンブラックなどの
着色剤を分散せしめてトナー粒子に鉄粉又は硝子
玉などのキャリアー粒子を混合して得られる現像
剤を用いる二成分系乾式現像方式と同じく磁気ブ
ラシ法に用いられる天然又は合成樹脂にマグネタ

イトなどの磁性体粒子と顔料及び／又は染料を混
合分散せしめたトナーに流動剤などを混合して得
られる現像剤を用いる一成分系乾式現像方式とが
ある。本発明は後者の二成分系又は一成分系乾式
現像方式において用いられる電子写真現像用トナ
ーに関するものである。

従来一般に用いられるトナーは二成分系におい
ては合成又は天然樹脂に帯電性制御剤及び着色剤
としての染料もしくは顔料を混合分散せしめた微
粉体であり、一成分系においては合成又は天然樹
脂にマグネタイトなどの磁性体粉体、帯電性制御
剤及び着色剤としての染料もしくは顔料を混合分
散せしめた微粉体である。

これらのトナーを、例えば磁気ブラシ現像法に
適用するには二成分系においては摩擦帯電により
トナーを鉄粉などのキャリアー粒子に附着させた
ものを磁場によつてブラシ状として用いるもので
あり、一成分系においては電子写真用感光材料も
しくは現像容器などの摩擦又はトナー粒子相互間

の摩擦などにより摩擦帯電をおこさせ磁場によつてブラシ状として用いるものである。その際かぶりの少ない鮮明な画像を得るには、各々のトナー粒子は一律な帯電量及び粒径を有することが必要である。

帯電性制御剤や着色剤として用いられる顔料及び染料としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、デユボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルー、クロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン、オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、その他の脂肪族金属塩、金属染料及びその混合物等が知られている。しかしながらこれらの染料及び顔料は樹脂との相溶性が悪いので、均一に分散混合させるには長時間の溶解混合を行わなければならず、多くの場合それでもなおトナーの帯電量は不均一である。

またトナーは磁気ブラシ内での現像剤の攪拌に

より機械的な衝撃を受け、現像時までにあらかじめ設定した粒径よりも微細なものとなり、このため静電荷像上にかぶりを生じ、また鉄粉や感光体表面にトナーフィルムを形成しやすく、結局現像剤の耐久性の低下の原因となる。

従来知られているポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、ポリアミド又はエポキシ樹脂等の樹脂を用いたトナーは数千コピーを行うと上記の様な欠点を生じた。これを避けるためには樹脂の機械的強度、従つて分子量を大きくすれば良いのであるが他方熱あるいは経年劣化を伴う定着においても分子量が大きくなると一般に定着が困難になる。さらにトナー製造工程における粉砕が困難になる。

本発明の目的は製造が容易であり、かつ機械的耐久性及び定着性のすぐれた均一な正帯電性を有するトナーを提供することにある。

本発明者等は斯かる目的のため鋭意研究した結果、エポキシ基を含む脂肪族一般又は二級アミンとを反応せしめて得られる反応生成物の樹

脂を含有するトナーが上記の目的を悉く達成せしめることを見出し、ここに本発明を完成の域に到達せしめたものである。

本発明のトナーは、樹脂自体に良好な正の帯電性制御性を有するため、製造にあつて、帯電性制御剤の混合は必要なく、また、本発明のエポキシ基を有する樹脂と脂肪族一般又は二級アミンとの反応生成物は例へば長鎖のアルキル基を有するため染料又は顔料の分散性及び耐久性も従来のトナーに比較して向上しておりしかも定着性も損わないという特徴を持つ。

本発明のトナー成分となる脂肪族一般あるいは二級アミンと反応せしめるエポキシ基を有する樹脂の代表的例を挙げれば、オランダ国シエル社より「エビコート」なる商標の下に販売されているエビコート 828, 834, 830, 1001, 1002, 1004, 1007 等、スイス国チバ社より「アラルダイト」なる商標の下に販売されているアラルダイト 6071, 6084 等のエポキシ樹脂、あるいはノボラック樹脂のグリシジル

エーテル（ビスフェノール A）あるいはテトラクロルビスフェノール A のグリシジルエーテル等がある。

さらにエポキシ基を含む、例えばグリシジルメタクリレートのコポリマーあるいはホモポリマーと脂肪族一般又は二級アミンとを反応せしめて得られる生成物もトナー用樹脂成分として使用される。

前記グリシジルメタクリレートのコポリマーを形成するための単量体としては、例えば p-クロルスチレン、ビニルナフタリン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 n-オクチル、アクリリ酸 2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸

メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、例えばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物などがあり、これらの1種または2種以上をグリシジルメタクリレートと共重合させることができる。

また脂肪族一級モノアミンとしてはヘキシルアミン、イソヘキシルアミン、ヘプタールアミン、オクタールアミン、ノニールアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ラウリルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン等があり、脂肪族二級モノアミン

としては対称島二アミン各種、環成二アミン各種、例えばメチルエチルアミン、メチルブチルアミン、メチルアシルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルヘキサデシルアミン、プロピルブチルアミン、ブチルイソブチルアミン等がある。

さらにジアミンとしてはエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等があり、前記一級及び二級モノアミン化合物のアミン残基の炭素原子数は望ましくは8以上のものがよい。

製造にあつては、これらのエポキシ基を含む樹脂とアミン類とを粉砕混合した後、熱を施せしめ数時間反応させるか、あるいは共に溶媒中に溶解せしめて攪拌しながら熱をかけて反応させた後溶媒を蒸留し去るかして反応生成物を得る。

溶媒中で反応を起こさせるには、触媒として

OH基、COOH基、 SO_3H 基、 CONH_2 基を有する化合物と樹脂を混合すると有効である。

上記の如くして得られたアミン付加エポキシ系樹脂は、トナー用樹脂として単独で用いることも可能であるが、より好ましくは軟化温度及び機械的強度を調整するため、他の相溶性の良い樹脂と混合して使用する方がよい。混合する場合は、アミン付加エポキシ樹脂が全樹脂量の10%以上となる必要があり、より好ましくは全樹脂量の20%以上が望ましい。アミン付加エポキシ系樹脂と混合する樹脂には、ポリステレン、スチレンアクリル共重合体、エポキシ系樹脂、ビニルナフタリン、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクタール、アクリル酸3-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタ

アクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、例えばビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、例えばN-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物などの単量体を重合させたホモポリマーまたはこれらの単量体を2種以上組み合わせて共重合させたコポリマーあるいは、たとえばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル系熱可塑性樹脂がある。

しかし、相溶性という点から見れば、アミン付加エポキシ系樹脂と混合する樹脂は、アミン類と反応せしめた樹脂すなわちエポキシ系樹脂が適当である。

本発明に係るトナーを製造するには、二成分系トナーとしては、例えばエポキシ樹脂と一級又は二級アミンとの当量反応によつて得られた樹脂と他の相溶性のよい樹脂とを樹脂総体の20～100重量部使用し、これを120～150℃で予め粗粉碎し、練肉機にかけて100～150℃付近で加熱溶解練肉しながらこれにさらに1～10重量部の着色剤としての染料又は顔料を混合しながら、さらに練肉する。その後冷却固化し、これを粗粉碎及び微粉細分級して平均粒径5～20μm付近のトナーを分別すればよい。又一成分系のトナーとしては、例えば二成分系と同様本発明に係る樹脂単独か又は他の樹脂を混合したもの100重量部に対してマグネタイトの如き磁性粉体を60～250部、着色剤としての染料又は顔料を1～10重量部加え混合、練肉、冷却、粉碎及び分級すればよい。

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、これにより本発明の実施の態様が限定されるものではない。

ず、なお定着性も良好であつた。

実施例 2

ノラルグイト 6071 100重量部
ラウリルアミン 20重量部
これを実施例1と同様に反応させて樹脂を得た。
上記反応樹脂 80重量部
エビコート 1004 20重量部
カーボンブラック 5重量部
これより実施例1と同様の手続きをもつてトナーを得た。又このトナーを用いて実施例1と同様のコピーテストを行つた所、鮮明な、階調性のある、かぶりのないボツ画像が得られ、約1万3千コピーに耐えることができた。又定着性も良好なトナーであることがわかつた。

実施例 3

エビコート 1001 100重量部
ステアリルアミン 26重量部
を前記と同様に反応させて樹脂を得た。
上記反応樹脂 50重量部
共重合比が65:35のブチルメタクリレート 50重量部

実施例 1

エビコート 1001 100重量部
ステアリルアミン 26重量部
を混合粉碎した後、120～150℃で1～2時間、反応釜にて反応せしめて樹脂を得た。
このようにして得られた樹脂 40重量部
エビコート 1004 60重量部
カーボンブラック 5重量部
を混合粉碎した後、熱二本ローラーで100℃～110℃にて練肉を行つた。

冷却後ハンマミルにて粗粉碎し、さらにジェットミルにて微粉砕し分級して平均粒径5～20μmのトナーを得た。

かくして得られたトナーを鉄粉キャリアに対して重量%混合せしめて現像剤とし、これを用いて市販の酸化亜塩タイプ用複写機にて、ベタ黒、網点写真、文字の含まれた原稿の複写テストを行つたところ、原稿に忠実にして解像力の良好な、かぶりのない鮮明なボツ画像が得られ、約1万3千コピー後の画像は初期コピーと画像の変化を見せ

カーボンブラック 5重量部
によりトナーを作り、実施例1と同様にしてコピーテストを行つた所、約2万コピーまで、鮮明なかぶりのない、良質のボツ画像が得られた。

実施例 4

エビコート 1001 100重量部
1-12ドデカンジノアミン 10重量部
トルエン 1000重量部
テトラハイドロフラン 1000重量部
n-ブタノール 1000重量部
を100℃のヒートバスで加熱撹拌させた。

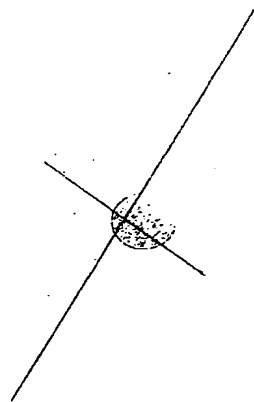
次に4～5時間かけて100℃で溶剤を蒸留除去し樹脂を得た。

上記反応樹脂 20重量部
ビロラスチックD-125 80重量部
(ポリスチレン)
カーボンブラック 5重量部
により実施例1と同様にしてトナーを得た。

このトナーを用いて実施例1と同様のコピーテストを行つた所2万3千コピーまで解像力の良好

なかぶりのない、良質な画像が得られた。

なお定着性も良好であつた。



実施例5

共重合モル比が84:16であ

るスチレン-グリンジルメタク

リレート共重合体 100重量部

メチルエチルアミン 9重量部

トルエン 1000重量部

テトラヒドロフラン 200重量部

n-ブタノール 1000重量部

を実施例4と同様に反応させて樹脂を得た。

上記反応樹脂 30重量部

共重合モル比が65:35であ

るスチレン-アクリル共重合体 70重量部

カーボンブラック 5重量部

にてトナーを作り実施例1と同様にしてコピー
テストを行つた所約1万8千コピーまでかぶりのない
鮮明なポジ画像が得られた。

実施例6

エビコート1001 100重量部

ステアリルアミン 26重量部

を実施例4と同様に反応させて樹脂を得た。

上記反応樹脂 20重量部

エビコート1007 80重量部

レジノイエロー-N570 5重量部

(小西硝子社製)

により黄色トナーを作り実施例1と同様にしてコ
ピーテストを行なつた所約2万コピーまで、かぶ
りのない鮮明なポジ画像が得られ、定着性も良好
でカラートナー用に適した樹脂であることがわか
つた。

又トナーの帯電量を ブローオフ法 で測定したところ
ところ $+2.5 \times 10^{-8}$ クロ-ン/μm²であつた。

実施例7

実施例3と同じ樹脂 100重量部

オイルピンク312 5重量部

(オリエント化学社製)

にてマゼンタトナーを作りコピーを行つた所約2
万コピーまでかぶりのない鮮明なポジ画像が得ら
れ、定着性も良好であつた。トナーの帯電量は
 $+2.4 \times 10^{-8}$ クロ-ン/μm²であつた。

実施例8

エビコート1001 100重量部

ステアリルアミン 26重量部

にて反応させ樹脂を得た。

上記反応樹脂 20重量部

ロジン変性フェノールホルマリン

樹脂 80重量部

スピロンプル-2BNH 5重量部

(保土谷化学社製) 1万5千個の
にてシアントナーを作りコピーを行つた所かぶりのない、
鮮明なポジ画像を得た。
定着性も良好でカラートナー用樹脂として適して
いることがわかつた。

トナーの帯電量は $+1.5 \times 10^{-8}$ クロ-ン/μm²
であつた。

さらに、帯電性制御剤の検出を見ため実施例81字前線
の染料と、「エビコート」樹脂を用い、次の比較
例の様なトナーを作つた。

比較例1

「エビコート」1004 100重量部

スピロンプル-2BNH 5重量部

(株) 土谷化学社

この方法により、熱二本ローラで練肉後極粉砕してトナーを作成した。

このときの帯電量は約 -5×10^{-10} クーロン/μm² で負帯電を示していた。

即ち、比較例 1 のトナーに見られる如く染料スビロンブルー 2 B.N. はトナーの帯電性を - に変換する作用があるが、この染料をカラートナーを作るために着色剤として使用してトナーを作成しても本発明に係る樹脂と共に用いさえすれば実用性のあるトナーが得られることがわかる。

比較例 2

次に本発明に係る実施例 1 ~ 実施例 5 のカーボンブラックを用いた白、黒トナーに対して耐久性を比較するため下記比較用トナーを作成した。

エビコート 1004	100 重量部
カーボンブラック	5 重量部
ニグロシン染料	5 重量部

により実施例 1 と同様にしてトナーを作成した。

このトナーで現像剤を作成し、実施例 1 と同様

特開 昭 52-26334 (6)

にしてコピーテストを行つたところ、5 年コピー以後はかぶり及び濃度むらが著しくコピーの濃度が不可能になつた。即ち従来知られているエビコート樹脂単体によるトナーと比較して本発明に係る樹脂を含むトナーは酸化亜鉛感光紙を用いてくりかえし転写画像を形成したとき、度劣化が少なく長期に亘るコピーに耐えることがわかつた。

実施例 9

実施例 6 で用いた不溶剤に係る樹脂 25 重量部にエビコート 1004 15 重量部、ポリビニルブチラル樹脂 5 重量部及びマグネタイト 50 重量部を加えヘンセルミキサーで粉砕混合したる後熱二本ローラで約 950^{°C} 30 分間練肉した。1 字が

これを冷却後ワイレー粉砕機で粗粉砕し、さらに二口社製実験スプレードライヤーで熱処理及び分級した平均粒径 5 ~ 20 μ のマグネタイトナーを作成した。

このトナーを用いて酸化亜鉛感光材料を用いる転写式複写機によりくりかえしコピーテストを行つたところ、従来公知の一成分系トナーに比して

転写性、耐久性がすぐれたトナーであることがわかつた。

代理人 桑 原 義 美